

Journal of Organometallic Chemistry, 170 (1979) C25–C28
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

Preliminary communication

Metallorganische Lewis-Basen
 =====

XXXIX*. Monomere Carbonylcobalt-Dimethylarsenide
 =====

R.Müller und H.Vahrenkamp*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, Albertstr. 21
 D-7800 Freiburg (Deutschland)

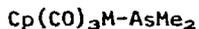
(Eingegangen den 2. März 1979)

Summary
 =====

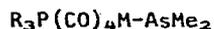
The monomers $R_3P(CO)_3Co-AsMe_2$ ($R = Me, MeO$) decompose at $-10^\circ C$, the monomers $(R_3P)_2(CO)_2Co-AsMe_2$ ($R = Me, MeO$) are stable at room temperature. They are prepared from the very unstable $(CO)_4Co-AsMe_2$ by phosphine substitution at low temperatures or from $KCo(CO)_3PR_3$ and Me_2AsCl . They are organometallic Lewis bases forming dinuclear and trinuclear arsenic bridged complexes with metal carbonyls.

Während freie Metallcarbonyl-Dialkylarsenide bis vor wenigen Jahren als instabil galten, hat man jetzt gelernt, ihre Zersetzlichkeit zu senken. Die wesentliche Methode dazu ist, eine oder mehrere Carbonylgruppen durch die Donorliganden PR_3 oder C_6H_5 zu ersetzen [1,2]. Dadurch wird in den Komplexen wie I und II die Lewis-Acidität der Metalle gesenkt und gleichzeitig die Substitutionsneigung der verbleibenden Carbonylliganden herabgesetzt. Auf die gleiche Weise haben wir jetzt die Derivate III und IV des sehr instabilen $(CO)_4Co-AsMe_2$ [3] zugänglich und für chemische Umsetzungen nutzbar gemacht.

*XXXVIII. Mitteilung siehe Ref. 1



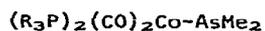
(I) M = Cr, Mo, W



(II) M = Mn, Re



(III) R = Me, MeO



(IV) R = Me, MeO

$(\text{CO})_4\text{Co-AsMe}_2$ ließ sich bei -78°C in Hexan aus Me_2AsCl und $\text{KCo}(\text{CO})_4$ darstellen. Es reagierte bei -70 bis -60°C mit PMe_3 bzw. $\text{P}(\text{OMe})_3$ zu den monosubstituierten Derivaten IIIa bzw. IIIb. Diese waren auch aus dem entsprechenden Salz $\text{KCo}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ [4,5] und Me_2AsCl bei -30 bis -60°C in Hexan zugänglich. Es sind sehr niedrig schmelzende hellgelbe Stoffe, die sich bei etwa -10°C zersetzen und damit deutlich instabiler sind als die entsprechenden Manganverbindungen II.

Wurden $(\text{CO})_4\text{Co-AsMe}_2$ oder die daraus entstandenen Komplexe III mit weiterem PMe_3 bzw. $\text{P}(\text{OMe})_3$ versetzt und dann auf -25 bis -35°C erwärmt, dann bildeten sich die zweifach substituierten Derivate IVa-IVc. Für das gemischt substituierte IVc gibt es naturgemäß zwei Synthesewege, je nachdem ob man IIIa mit PMe_3 oder IIIb mit $\text{P}(\text{OMe})_3$ umsetzt. Die Komplexe IV sind gelb, höher schmelzend und in reiner Form bei Raumtemperatur stabil. In Lösung sind sie jedoch immer noch so reaktiv, daß nur von IVa eine dampfdruckosmetrische Molekulargewichtsbestimmung möglich war.

Die Spektren (Tab. 1) bestätigen die angenommenen Molekülstrukturen. Die IR-Daten lassen die $\text{L}_2\text{Co}(\text{CO})_3$ - und $\text{L}_3\text{Co}(\text{CO})_2$ -Einheiten erkennen. Die NMR-Daten zeigen in allen Fällen die erwarteten Signalaufspaltungen.

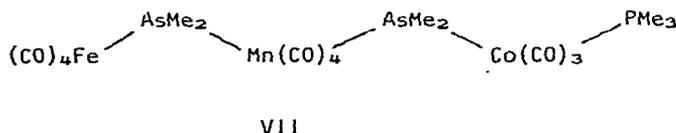
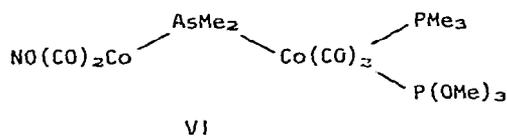
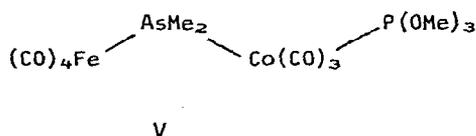
TABELLE 1

IR- UND NMR-DATEN DER KOMPLEXE III UND IV

Komplex	R_3P	CO-Valenzschwingungen (cm^{-1} , in Cyclohexan)	NMR-Spektrum (Benzol, int. TMS) ^{a)}	
			AsMe ₂ : δ (ppm)/J (Hz)	R ₃ P: δ (ppm)/J (Hz)
III a	(MeO) ₃ P	1975/1967 sst	1.55 / 6.3 D	3.21 / 10.5 D
III b	Me ₃ P	1952/1945 sst	1.57 / 3.9 D	0.84 / 9.5 D
IV a	(MeO) ₃ P	1980 st 1928 sst	1.58 / 3.3 T	3.38 / 11.9 PT
IV b	Me ₃ P	1952 st 1899 sst	1.62 / 1.8 T	1.01 / 7.5 PT
IV c	(MeO) ₃ P/Me ₃ P	1961 m 1910 sst	1.61 / 3.4, 0.7 DD	3.27 / 11.9 D 1.13 / 9.3 D

a) D Dublett, T Triplett, DD Doppeldublett, PT Pseudotriplett

Die guten Lewisbase-Eigenschaften der Carbonylcobalt-Arsenide III und IV zeigten sich in der leichten Umsetzung mit substituierbaren Metallcarbonylen wie $W(CO)_5$ -THF, $Fe_2(CO)_9$, $Fe(CO)_2(NO)_2$ und $Co(CO)_3NO$. Es wurden so zahlreiche neue arsenverbrückte Zweikernkomplexe wie V und VI zugänglich. Die Bildung des bereits auf anderem Wege gewonnenen V [6] bedeutet gleichzeitig einen unabhängigen Konstitutionsbeweis für IIIa. Auch die nucleophile Öffnung von Metall-Metall-Bindungen [7] ist mit den Basen III und IV möglich. Aus IIIb und $FeMn(CO)_9(\mu-AsMe_2)$ [8] bildet sich so z.B. der ungewöhnliche Dreikernkomplex VII.



Die Komplexe III und IV versprechen eine vielseitige Chemie, da ihre Basizität nicht nur gegenüber Organometall-Akzeptoren wirksam sein sollte. Dazu ermöglicht die Labilität Co-gebundener Phosphinliganden [9] zahlreiche Derivate mit anderen Liganden am Cobalt.

Darstellung der Komplexe III und IV

Zu einer Suspension von 1.05 g (5.0 mmol) $KCo(CO)_4$ in 50 ml Hexan wurden bei $-78^\circ C$ langsam 0.63 g (4.5 mmol) Me_2AsCl in 25 ml Hexan getropft. Zu der entstandenen hellgelben Lösung von $(CO)_4Co-AsMe_2$ wurden bei -60 bis $-70^\circ C$ jeweils 4.5 mmol PMe_3 oder $P(OMe)_3$ in 10 ml Hexan getropft. Nach 2 Std. wurde bei $-30^\circ C$ filtriert und auf die Hälfte eingeeengt. Bei $-78^\circ C$ kristallisierten dann IIIa bzw. IIIb aus. Bei gleicher Aufarbeitung waren IIIa und IIIb auch bei -40 bis $-60^\circ C$ aus je 5.0 mmol des betreffenden Salzes $KCo(CO)_3PR_3$ und je 4.5 mmol Me_2AsCl in zusammen 75 ml Hexan in vergleichbarer Ausbeute zugänglich.

Wurden die Lösungen von IIIa bzw. IIIb bei -25 bis $-35^\circ C$ erneut mit jeweils 4.5 mmol PMe_3 bzw. $P(OMe)_3$ versetzt, 2-4 Std. gerührt, bei $0^\circ C$ filtriert, auf die Hälfte eingeeengt und bei $-78^\circ C$ kristallisiert, so entstanden IVa, IVb und IVc. Die Zersetzlichkeit der Komplexe III und IV ließ nicht in allen Fällen optimale Analyseergebnisse zu (Tab. 2).

TABELLE 2

EIGENSCHAFTEN UND ANALYSEN DER KOMPLEXE III UND IV

Komplex	R ₃ P	Schmp. (°C)	Ausb. (%)	Farbe	Formel (Molmasse)	Analysen (Gef. (ber.)) (%)		
						C	H	Co
IIIa	(MeO) ₃ P	-40	53	hellgelb	C ₆ H ₁₅ AsCoO ₆ P (372.0)	25.35 (25.83)	4.12 (4.06)	15.72 (15.84)
IIIb	Me ₃ P	-30	55	hellgelb	C ₆ H ₁₅ AsCoO ₃ P (324.0)	30.21 (29.65)	5.11 (4.67)	17.75 (18.19)
IVa	(MeO) ₃ P	ö1	80	hellgelb	C ₁₀ H ₂₄ AsCoO ₈ P ₂ (468.1) ^{a)}	25.83 (25.66)	5.32 (5.17)	12.13 (12.59)
IVb	Me ₃ P	21	40	hellgelb	C ₁₀ H ₂₄ AsCoO ₂ P ₂ (372.1)	32.97 (32.28)	6.80 (6.50)	16.30 (15.84)
IVc	(MeO) ₃ P/Me ₃ P	51	54	gelb	C ₁₀ H ₂₄ AsCoO ₅ P ₂ (420.1)	28.56 (28.59)	5.87 (5.76)	14.41 (14.03)

a) gef. 481 (dampfdruckosmometr.)

Dank

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur

- 1 R.Müller und H.Vahrenkamp, J.Organomet.Chem. 150 (1978) C 11.
- 2 W.Malisch und M.Kuhn, Angew.Chem. 86 (1974) 51; Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 13 (1974) 84.
- 3 Y.L.Baay und A.G.MacDiarmid, Inorg.Chem. 8 (1969) 986;
E.W.Abel und G.V.Hutson, J.Inorg.Nucl.Chem. 30 (1968) 2339.
- 4 A.R.Manning, J.Chem.Soc. A (1968) 1135.
- 5 J.E.Ellis und E.A.Flom, J.Organomet.Chem. 99 (1975) 263.
- 6 A.Mayr, W.Ehrl und H.Vahrenkamp, Chem.Ber. 107 (1974) 3860.
- 7 H.J.Langenbach und H.Vahrenkamp, Chem.Ber. 110 (1977) 1195.
- 8 W.Ehrl und H.Vahrenkamp, Chem.Ber. 106 (1973) 3563.
- 9 R.Hammer und H.F.Klein, Z.Naturforsch. 32 b (1977) 138.